

**PCT**WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification 5 :  <b>C23C 4/10, 4/02</b>		(11) International Publication Number: <b>WO 91/05886</b>  (43) International Publication Date: <b>2 May 1991 (02.05.91)</b>
<p>(21) International Application Number: <b>PCT/US90/06203</b></p> <p>(22) International Filing Date: <b>22 October 1990 (22.10.90)</b></p> <p>(30) Priority data: 424,613                    20 October 1989 (20.10.89)    US</p> <p>(71) Applicant: UNION CARBIDE COATINGS SERVICE TECHNOLOGY CORPORATION [US/US]; 39 Old Ridgebury Road, Danbury, CT 06817 (US).</p> <p>(72) Inventor: TAYLOR, Thomas, Alan ; 5865 Winthrop Avenue, Indianapolis, IN 46220 (US).</p> <p>(74) Agent: BISHOP, Timothy, N.; Union Carbide Coatings Service Technology Corporation, Law Department - E134, 39 Old Ridgebury Road, Danbury, CT 06817 (US).</p>		
<p>(81) Designated States: AT (European patent), AU, BE (European patent), CA, CH (European patent), DE (European patent), DK (European patent), ES (European patent), FR (European patent), GB (European patent), GR (European patent), IT (European patent), JP, KR, LU (European patent), NL (European patent), SE (European patent).</p> <p>Published <i>Without International search report and to be republished upon receipt of that report.</i></p>		
<p>(34) Title: <b>THERMAL BARRIER COATING FOR SUBSTRATES AND PROCESS FOR PRODUCING IT</b></p> <p>(57) Abstract</p> <p>A thermal barrier coating for substrates comprising zirconia partially stabilized by yuria and having a density greater than 88 % of the theoretical density with a plurality of vertical macrocracks homogeneously dispersed throughout the coating to improve its thermal fatigue resistance. The invention also discloses a process for producing the thermal barrier coating.</p>		

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2710075号

(45)発行日 平成10年(1998)2月10日

(24)登録日 平成9年(1997)10月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 23 C 4/10  
F 01 D 5/14

識別記号 庁内整理番号

F I

C 23 C 4/10  
F 01 D 5/14

技術表示箇所

請求項の数9(全7頁)

(21)出願番号 特願平3-503196

(86)(22)出願日 平成2年(1990)10月22日

(65)公表番号 特表平4-503833

(43)公表日 平成4年(1992)7月9日

(86)国際出願番号 PCT/US90/06203

(87)国際公開番号 WO91/05886

(87)国際公開日 平成3年(1991)5月2日

(31)優先権主張番号 424, 613

(32)優先日 1989年10月20日

(33)優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73)特許権者 99999999

ユニオン カーバイド コーティングズ  
サービス テクノロジー コーポレイ  
ション

アメリカ合衆国 06817 コネティカッ  
ト, ダンパリー, オールド リッジパリ  
ー ロード 39

(72)発明者 テイラー, トマス アラン  
アメリカ合衆国 46220 インディアナ,  
インディアナポリス, ウィンスロープ ア  
ベニュー 5865

(74)代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

審査官 長者 義久

(56)参考文献 特開 昭58-16094 (JP, A)  
米国特許4457948 (U.S., A)

(54)【発明の名称】断熱層コーティングで被覆された基材及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】イットリアによって部分的に安定にされたジルコニアを含みかつ理論密度の88%より大きい密度を有する断熱層コーティングで被覆された基材であって、該コーティングは、基材界面からコーティング中に延在しかつ基材に対して垂直なコーティングの横断面は複数の鉛直方向クラックを暴露する複数の実質的に均一に分散された鉛直方向マクロクラックを含有し、該鉛直方向クラックの少なくとも70%は長さ少なくとも0.1mm(4ミル)を有するマクロクラックの形態であり、かつ該コーティングは、基材の表面に並行な線及び基材に対して垂直な面で測定して直線1cm当り8~79(直線1インチ当り20~200)の鉛直方向マクロクラックを有する基材。

【請求項2】前記コーティングが、基材の表面に並行な

線及び基材に対して垂直な面で測定して直線1cm当り少なくとも30(直線1インチ当り少なくとも75)の鉛直方向マクロクラックを有する請求項1の被覆された基材。

【請求項3】前記コーティングが、基材の表面に並行なコーティング内に延在する水平方向マクロクラックを1つ又はそれ以上含有する請求項1の被覆された基材。

【請求項4】コーティングがイットリア6~8重量%を含み、残りが実質的にジルコニアである請求項1の被覆された基材。

【請求項5】接着コーティングが基材と断熱層コーティングとの間に付着され、複数のマクロクラックが接着コーティング界面からコーティング中に延在し、該接着コーティングはクロム、アルミニウム、イットリウム並びにニッケル、コバルト及び鉄からなる群より選ぶ金属を含有する合金を含む請求項4の被覆された基材。

## 【請求項6】下記:

- a) ジルコニア-イットリウム粉末を基材に熱付着させて基材上に付着した粉末の少なくとも2層を成したスプラットを有する单層を形成するに、後に付着させるスプラットの温度を前に付着させたスプラットの温度より高くし;
  - b) 工程a) の单層を冷却して凝固させるに、該单層は理論密度の少なくとも88%の密度を有しかつ付着したスプラットの収縮によって、複数の鉛直方向クラックを单層において生成するようにし;
  - c) 工程a) 及びb) を少なくとも1回繰り返して各々の单層がスプラットを通る鉛直方向クラックを生じている総括被覆層を生成する;
- の工程を含み、

被覆層の各々の单層における鉛直方向クラックの少なくとも70%は隣接する单層における鉛直方向クラックと一列になって長さ少なくとも0.1mm(4ミル)を有する鉛直方向マクロクラックを複数の鉛直方向マクロクラックが基材界面から被覆層中に延在するよう形成しかつ該被覆層は、基材の表面に並行な線及び基材に対して垂直な面で測定して直線1cm当たり少なくとも8(直線1インチ当たり少なくとも20)の鉛直方向マクロクラックを有する

良好な耐熱疲労性を有する断熱層コーティングで被覆された基材の製造方法。

## 【請求項7】单層が少なくとも5層を成したスプラットを含む請求項6の方法。

【請求項8】基材が接着コーティングを含み、複数のマクロクラックが接着コーティングと被覆された層との界面から被覆された層中に延在し、接着コーティングはクロム、アルミニウム、イットリウム並びにニッケル、コバルト及び鉄からなる群より選ぶ金属を含有する合金を含む請求項6の方法。

【請求項9】鉛直方向マクロクラックの長さが少なくとも0.2mm(4ミル)である請求項8の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 発明の分野

発明は、イタリアによって部分安定化したジルコニアを含みかつコーティング全体にわたり鉛直方向マクロクラックの実質的に均一な分散体を有して耐熱疲労性を向上させた断熱層コーティングで被覆された基材及び周期的高温環境において作動させる意図の該基材の製造方法に関する。

## 発明の背景

近ごろのガスタービンエンジンは、高温ガスがタービン羽根の列を通して膨張される2000°F(1090°C)を越える高温環境において作動する。外側空気シール或はシラウドセグメントがタービン羽根に外接して羽根の先端よりガスが漏れるのを最少にする。ガスタービン羽根及びシラウドセグメントのような表面上に断熱層コー

ティングを用いることが、いくつかの利点を有することが認められた。断熱層コーティングを用いることにより、羽根或はシラウド温度を保つのに要する冷却空気が少なくなることから、一層高い運転効率を得ることができる。加えて、断熱層の断熱効果によって、金属温度の変化速度が減少されるので、部材寿命は引き伸ばされる。

ジルコニアベースの断熱層コーティングは、熱伝導性が小さいことにより、金属部材の表面に加えた場合、該金属部材を高温ガス流から断熱させる。安定化されたジルコニアが開発され、ターピン及びシラウド部材用断熱層コーティングとして用いられた。CaO安定化ジルコニア、MgO安定化ジルコニア、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ジルコニアのようなコーティングが試験されて、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>部分安定化ジルコニアが最良の結果をもたらした。

米国特許4,377,371号は、好都合なクラックをわざとプラズマ吹付したセラミック層に導入するセラミック層の耐熱衝撃性の向上について開示している。好都合なクラックは、レーザービームをプラズマを吹き付けたセラミック表面上で走査して、ビームのすぐ下のセラミック材料が融解して薄い溶融層を生ずる場合に、発生される。溶融層の冷却及び凝固に伴う収縮は、溶融層においてマイクロクラックの網状組織を生じ、これは熱衝撃暴露の間の突発的クラックの形成及び成長に耐える。セラミックコーティングの表面に微細なクラックを導入するために開示される別の方法は、セラミックの表面を熱い間に、エタノール飽和ペーパーパッドで急冷することである。

1980年6月30日-7月2日のAIAA/SAE/ASME第16回Joint Propulsion ConferenceにおいてI.E.Summer等が発表した論文「Development of Improved-Durability Plasma Sprayed Ceramic Coatings for Gas Turbine Engines」は、周期的熱環境に暴露したプラズマを吹き付けたセラミックコーティングの耐久性が、セラミック構造の歪許容度を向上させることによりかつまたコーティングを塗布する間支持体温度を調節することによって、相当に改良されたことを開示する。その論文は、更に、歪許容度の改良が、増大した多孔度、マイクロクラッキング或は分断を有するセラミック構造を用いることによって達成されたことを記述する。

J.Vac.Sci.Technol.A3(6) 1985年11月/12月においてT.A.Taylor等が発表した「Experience with MCrAl and Thermal Barrier Coatings Produced Via Inert Gas Shrouded Plasma Deposition」なる表題の論文は、ZrO<sub>2</sub>-7重量%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のセラミックオキシドコーティングを塗布支持体に付着することを開示している。セラミックオキシドコーティングは、わざと平均間隔約15ミクロンを有するマイクロクラックをコーティングの層から層にずらして付与した断熱層コーティングである。

本発明の目的は、断熱層コーティングがコーティング

全体にわたって均一に分散されたマクロクラックをわざと生じて耐熱疲労性を向上した周期的熱環境において用いる意図の部材用断熱層コーティングで被覆された基材を提供するにある。

本発明の別の目的は、コーティングがイットリアによって部分的に安定化されたジルコニアで構成されかつコーティングが理論の88%より大きい密度を有する、タービンエンジンの部材用断熱層コーティングで被覆された基材を提供するにある。

本発明の別の目的は、クロム、アルミニウム、イットリウムを、ニッケル、コバルト及び鉄から選ぶ金属と共に含有する合金の接着コーティング上の断熱層表面コーティングで被覆された基材を提供するにある。

本発明の別の目的は、ガスタービンエンジンの高温セクションにおいて暴露されるガスタービンブレード、羽根多びシール表面用の断熱層コーティングで被覆された基材を提供するにある。

本発明の別の目的は、良好な耐熱疲労性を有する断熱層コーティングで被覆された基材の製造方法を提供するにある。

#### 発明の要約

発明は、イットリアによって部分的に安定化されたジルコニアを含み、理論密度の88%より大きい密度を有し、複数の鉛直方向マクロクラックをコーティング全体にわたって実質的に均一に分散させた断熱層コーティングで被覆された、ガスタービンエンジンのブレード、羽根及びシール表面のような基材に関し、該コーティングにおいて、基材の表面に対して直角なコーティングの断面領域は複数の鉛直方向マクロクラックを暴露し、該マクロクラックの少なくとも70%、好ましくは少なくとも90%は、長さが少なくとも4ミル(0.1mm)、好ましくは8ミル(0.2mm)に、コーティングの厚さにまで達しかつ基材の表面に並行な線及び基材に対して垂直な面で測定して直線1インチ(2.5cm)当り20~200、好ましくは75~100の鉛直方向マクロクラックを有する。鉛直方向マクロクラックの少なくとも70%、好ましくは90%の長さは、マクロクラックが付着した粉末の少なくとも50スプラットを通過するように、少なくとも4ミルに達すべきである。

発明は、また、下記の工程を含む良好な耐熱疲労性を有する断熱層コーティングで被覆された基材の製造方法に関する：

a) ジルコニア－イットリア粉末を基材に熱付着させて基材上に付着した粉末の少なくとも2層を成したスプラットを有する単層を形成するに、後に付着させたスプラットの温度を前に付着させたスプラットの温度より高くし；

b) 単層を冷却して凝固させるに、該単層は理論密度の少なくとも88%の密度を有しかつ付着したスプラットの収縮によって、複数の鉛直方向クラックを単層に生じさ

せ；

c) 工程a) 及びb) を少なくとも1回繰り返して各々の単層がスプラットを通る鉛直方向クラックを生じておりかつ各々の単層における鉛直方向クラックの少なくとも70%は隣接する単層における鉛直方向クラックと一列になって長さ少なくとも4ミル(0.1mm)～コーティングの厚さまでを有する鉛直方向マクロクラックを形成する総括塗布層であって、基材の表面に並行な線で測定して直線1インチ(2.5cm)当り少なくとも20の鉛直方向マクロクラックを有するものを形成する。

本明細書中で用いる通りのスプラットとは、基材の表面に衝突して広がって薄い小板(platelet)を形成する单一融解粉末粒子を意味する。通常、これらの小板は、直径5～100ミクロン、厚さ1～5ミクロン、一層普通には厚さ約2ミクロンである。

本明細書中で用いる通りの鉛直方向マクロクラックとは、延長するならば基材の表面に接触して該接点から基材の表面に対して垂直に延びる線と角度30°～0°を形成するコーティングにおけるクラックである。鉛直方向マクロクラックは、垂直線と角度10°～0°を形成するのが好ましい。鉛直方向マクロクラックに加えて、水平方向のマクロクラックが1つ或はそれ以上コーティングにおいて発生し得る。コーティングは水平方向のマクロクラックを持たないのが好ましい。水平方向マクロクラックは、クラックを二分しかつ基材の表面に平行に配置された面と角度10°～0°を形成するクラックである。水平方向マクロクラックは、存在するとすれば、1つより多くの鉛直方向マクロクラックと接触する程に迄達しないのが好ましい、と言うのは、そうなればコーティングを弱めかつコーティングを剥離に会わせ得るからである。鉛直方向マクロクラックの長さ寸法及び水平方向マクロクラックの長さ寸法は、クラックの一端から他端までの直線距離である。水平方向マクロクラックは、存在するとすれば、その長さは水平方向マクロクラックの両側の鉛直方向マクロクラックの平均長さの約5～25%になり得る。

ほとんどの用途について、コーティングの密度は理論密度の90～90%が好ましく、理論密度の約92%が最も好ましい。鉛直方向マクロクラックは、コーティングの粉末を基材の表面に、各々の単層の厚さが少なくとも2層を成す付着粉末のスプラット(約0.16ミル(0.0041mm))、好ましくは付着粉末の約4～5スプラット(それぞれ約0.32ミル(0.0081mm)及び0.40ミル(0.010mm))を含有するばらばらの単層でプラズマ付着されることによってコーティングに形成する。理論によって束縛されるものではないが、2或はそれ以上の層を成す粉末のスプラットを付着させる場合、第2或はその後のスプラットは前のスプラットに比べて高い温度で付着されることになると考えられる。これは、最初の粉末スプラットは相対的に温度の低い基材に付着されるが、一方、

第2及びその後のスプラットは次第に温度が高くなる前のスプラット上に付着されることによる。こうして、2或はそれ以上のスプラットの総括的付着物は、表面の温度が高くなる温度勾配になる。単層付着物を冷却して凝固させると、第2及びその後のスプラットは前のスプラットに比べて一層収縮し、付着層を通る鉛直方向マクロクラックを形成する。単層を更に基材上に重ねると、各々の単層は前の単層において予め形成されたマクロクラックと一列になる傾向を有する鉛直方向マクロクラックを形成する。これは、実質的にコーティングの厚みを通じて伸びるマクロクラックをいくつか有効に生じる。鉛直方向マクロクラックの幅、すなわち鉛直方向マクロクラックを定める反対側の間の距離は、約1ミル(0.025mm)より小さいのが普通であり、1/2ミル(0.013mm)より小さいのが好ましい。

コーティングの密度が理論密度の88%より小さければ、単層におけるスプラットの収縮によって引き起こされる応力は、コーティングの多孔性によって吸収或は補整され得ることが認められた。これは、本発明に従つて必要とする通りのコーティング全体にわたるマクロクラックの形成を有効に妨げかつ良好な耐熱疲労性を有するコーティングを生じるのを妨げることになる。本発明が必要とする通りのコーティング全体にわたる鉛直方向マクロクラックの実質的に均一な分布は、コーティング構造の弾性率を減少させ、そのために局部応力を減少させることになる。これはコーティングについて優れた耐熱疲労性を生じ、周期的熱環境において破損しないで機能することを可能にする。

鉛直方向マクロクラックの密度は、基材の表面に平行な線に沿ったコーティングの横断平面に関する直線1インチ当たりの鉛直方向マクロクラックが好ましくは75或はそれ以上に、最も好ましくは100或はそれ以上にすべきである。これは、良好な耐熱疲労性をもたらすのに十分な鉛直方向マクロクラックがコーティング中に存在するのを確実にすることになる。このコーティングにおいて必要な鉛直方向マクロクラックを得るためにには、プラズマ装置はコーティングを付着する期間にわたって高効率でありかつ安定であるべきである。スプレートーチを基材から固定した距離に置き、トーチと基材との相対速度は、トーチの一吹付(スイープ)によって即座に置かれる单層が、第2及びその後の付着スプラットが先に検討した理由で前の付着スプラットに比べて高温になる粉末の付着スプラットのオーバーラップを生じるのに十分なものになるのを確実にするよう調節すべきである。コーティングの総括厚みは最終用途に応じて変わることができる。ガスターピンエンジンの部材の場合、コーティング厚みは0.003~0.10インチ(0.076~2.5mm)の範囲になることができる。イットリアによって部分安定化された好ましいジルコニアは、イットリア6~8重量%で、残りがジルコニアであり、最も好ましくはイットリ

ア約7重量%で、残りが実質的にジルコニアである。本発明の断熱層コーティングは、ガスターピンエンジンのブレード、羽根及びシール等の金属性接着塗布基材用トップコートとして理想的に適している。好ましい金属性接着コーティングは、クロム、アルミニウム、イットリウムをニッケル、コバルト及び鉄からなる群より選ぶ金属と共に含有する合金を含む。この接着コーティングは、慣用のプラズマスプレー技法或は任意の他の慣用の技法を用いて付着させることができる。基材は、ニッケルベース、コバルトベース或は鉄ベース合金等の任意の適した材料にすることができる。

発明の好ましい実施態様を説明したが、発明の精神或は範囲から逸脱しないで断熱層コーティングに種々の変更を成し得ることは認められるものと思う。

#### 熱疲労試験

周期的高温暴露は、耐熱疲労性に関し多数の候補断熱層コーティングの間を区別するのを助成することができる。良好な断熱層コーティングは、使用において有用になるべきならば、高温への多数の熱サイクルを割れないで切り抜けなければならない。

本発明のサンプルを試験するために、断熱層コーティングを一面に被覆した円形の金属合金ディスクを製造した。塗布面を高熱流束ガスバーナーに暴露し、金属裏面を空气中対流によって冷却させた。装置を、塗布ディスクをガスバーナーの火炎の中に決まった時間入れ、次いで火炎の外に出し、空気blastが塗布面を冷却する第2の場所に移動させるタイマー及びステッピングモーターによって自動化した。各々の位置における時間、並びに加熱位置において達する最高温度は、調節可能である。本明細書中に記載する試験作業における試験の固定変数は下記の通りであった：

- ・ 20秒加熱して2550°F(1399°C)（断熱層被覆面上で測定した平均最高温度）にし、この際裏の金属面は約1400°F(760°C)に達し、次いで、
  - ・ 20秒blast空気冷却して約1500°F(816°C)にし、次いで、
  - ・ 40秒自然対流冷却して850°F(454°C)（断熱層被覆面上で測定した平均最低温度）にし、
  - ・ 2000加熱／冷却サイクルが全試験を構成する。
- 断熱層被覆層厚み及び組成は下記の通りであった：
- ・ 組成Co-32Ni-21Cr-8Al-0.5Yの厚さ6~8ミル(0.15~0.20mm)の接着コーティング
  - ・ 組成ZrO<sub>2</sub>-6~8重量%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の断熱層の厚さ43~47ミル(1.1~1.2mm)のトップコート

熱試験を開始する前に、断熱層コーティングが熱試験によって発生され得る分離クラックを表わすように、被覆ディスクの縁を磨いた。これらの分離クラックは、磨いた縁において目に見える断熱層内の水平方向クラックである。コーティングがこのクラッキングを受け易いならば、多数の短い水平方向クラックセグメントが、断熱

層の縁円周の回りに発生しがつ連結するのが見られるのが普通である。これらのクラックの位置は、接着コート界面の5~15ミル(0.13~0.38mm)の範囲内であるのが普通である。これらの個々の或は連結したクラックの長さは、熱試験した後に測定する。倍率30×の実体顕微鏡を使用してかかるクラックを全て検査する。縁クラックの合計長さは、円周長さのパーセンテイジとして表わす。すなわち、100%縁クラッキングは全縁円周の完全な回りに可視クラックを有することになる。100%縁クラッキングが生じるいくつかの場合には、断熱層が剥離し得る。他の場合には、断熱層はコーティングに一層深く入る未亀裂(un-cracked)領域によって結合されたままになる。どちらの場合でも、100%或は他のパーセンテイジの縁クラッキング結果は、その特定の断熱層試験片の耐熱疲労性が不良であることを示すものとみなす。試験の完了時に縁クラッキングパーセンテイジの低い断熱層コーティングは、良好な耐熱疲労性を有すると考える。試験の終わりに当たって縁クラッキングがゼロ%の断熱層コーティングは、顕著な耐熱疲労性を有すると考える。

## 例1

本例では、3種の異なるジルコニウム-イットリウムオキシド断熱層コーティング(サンプルA、B及びC)を、異なるマクロクラック構造を有するように造り、次いで熱サイクル試験を施した。コーティングは全て下記の表1に示す特性を有する同じ出発粉末から作った。

表1

粉末特性	
組成	: $\text{Y}_2\text{O}_3$ 7.11重量%, $\text{SiO}_2$ 0.23, $\text{TiO}_2$ 0.15, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.07, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 0.09, 残り $\text{ZrO}_2$

粉末タイプ : 融解及び破碎された。

サンプル	全コーティング厚み、ミル( $\text{mm}$ )	プラズマスプレー条件*			スタンドオフインチ( $\text{cm}$ )	基材速度**	単層高さミル( $\text{mm}$ )	最終コーティング温度
		粉末供給速度*	トーチ電流アンペア	トーチオフ間隔及びトースプレーを通り過ぎる基材速度				
A	45(1.1)	90	150	0.75(1.9)	6,000(150)	0.16(0.0041)	317°F(158°C)	
B	45(1.1)	90	150	0.75(1.9)	12,000(300)	0.07(0.0018)	341°F(172°C)	
C	45(1.1)	50	170	0.87(2.2)	2,750(70)	0.34(0.0086)	472°F(244°C)	

\* グラム/分

\*\* インチ/分( $\text{m}/\text{分}$ )

+ 各サンプルについての主トーチガス流量は下記の通りであった：トーチガス90cfh(2.5 $\text{m}^3/\text{hr}$ )、粉末キャリヤー90cfh(2.5 $\text{m}^3/\text{hr}$ )(共にアルゴン)、及び助剤(水素)40cfh(1.1 $\text{m}^3/\text{hr}$ )。

寸法分析	:	+200メッシュ	0.0重量%
		+230メッシュ	0.0重量%
		+325メッシュ	18.55重量%
		-325メッシュ	81.45重量%

Microtrac(登録商標)分析を用いて、平均粒子直径寸法は40.95ミクロンであることが認められた。

Microtrac粉末寸法分析測定器、Leeds and Northrup Co.製Model 7995-11

3つのコーティング全てを直径1インチ(2.5cm) × 厚さ1/8インチ(3.2mm)のInconel 718ディスクに付着させた。サンプルディスクは全てCo-32Ni-21Cr-8Al-0.5Yのプラズマ吹付した合金の6ミル(0.15mm)接着アンダーコートを有していた。

各々のサンプルについて数多くの試験片を作成した。各々のサンプルの試験片をエポキシ樹脂の縁に取り付け、加圧下で硬化させ、次いで構造を量的に分析し得るように断面を磨いた。高圧エポキシ硬化は、エポキシがやや多孔質のジルコニウム-イットリウムオキシド層に浸透し、次いで研磨艶出しする間構造物の性質を一層良好に維持するのを可能にさせる。マイクロクラック構造を分析するために、試験片を、Leitz Orthoplan顕微鏡を使用して100×で検査した。断熱層サンプルの別々の試験片を注意深く基材から取り去り、密度を測定した。水中浸漬法を用いた密度手段は、ASTM B-328に記載されている。全てを、同じユニオンカーバイドプラズマトーチModel 1108を使用して吹き付けた。本例では、所定のトーチ操作パラメーター、トーチから基材までのスタンダードオフ間隔及びトースプレーを通り過ぎる基材速度を変えていかに優れた耐熱疲労性を達成し得るかを示す。各々のサンプル試験片についての性質及び試験データを表2、3及び4に示す。

表 3  
断熱層特性

サンプル	密度 g/cm <sup>3</sup>	理論密度に 対する%*	鉛直方向クラック長 さ、ミル(mm)	直線1インチ(1cm)当りの 鉛直方向マクロクラック	水平方向枝クラック 長さ、ミル(mm)
A	5.471	90.29	4-10(0.10~0.25)	77.6(30.5)	1-2(0.025~0.051)
B	5.485	90.53	0	0.0	0
C	5.539	91.42	20-40(0.51~1.0)	86.4(34.0)	2-4(0.051~0.10)

\* \* \* 理論密度は、J. Am. Ceramic Society, 1986年4月、69巻、4号、325頁、Ingle及びLewis、「Lattice Parameters and Density for  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Stabilized  $\text{ZrO}_2$ 」から誘導される通りの細孔の存在しない物質の密度であり、 $\text{ZrO}_2$ -7.11重量% $\text{Y}_2\text{O}_3$ について、6.059g/cm<sup>3</sup>。

表 4

## 熱疲労試験結果

サンプル	2000サイクル後の縁クラック%
A1	32
A2	0
B1	100*
B2	100
C1	0

\* およそ900サイクル後、早期に破損した。

試験結果は、サンプルCが試験した後に縁クラッキングが無く、最良の耐熱疲労性を有することを示した。サンプルAは、試験片A1の縁クラッキングが32%でありかつ試験片A2の縁クラッキングが0%であり、中間であった。サンプルBは、縁クラッキングが100%で、最悪であり、試験片B1は、試験が終る前でさえ破損した。

サンプルAとサンプルBとを比較してコーティング構造におけるマクロクラックの効果を見る事ができる。A及びBの密度は本質的に同じである。トーチ操作パラメータは同じであり、かつ最終コーティング温度は本質的に同じであった。実質的な相違は、サンプルAを基材速度6,000インチ/分(152m/min)で被覆し、サンプルBを12,000インチ/分(305m/min)で被覆したことであった。これは、サンプル上1に断熱層の異なる付着比をもたらすため行った。サンプルAの単層高さは0.16ミル(0.0041mm)であり、これに対し、サンプルBの単層高さは単に0.07ミル(0.0018mm)にすぎなかった。サンプルAの単層高さが一層高いことにより、 $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ コーティング層において十分な応力を生じてサンプルAのコーティング全体にわたりマクロクラックを作成した。サンプルAは平均約77.6クラック/インチ(30.6/cm)を有し、これに対し一層低い単層高さで被覆したサンプルBは、クラックを有していないかった。他のコーティング特性は全て同じであるので、サンプルAにマクロクラックが大きい数で存在することが、マクロクラックを有していないかったサンプルBに比べて、耐熱疲労性がずっと良好な理由である。

サンプルCは、サンプルA及びBの結果を適用して更にマクロクラック構造を調節した場合である。この場合、トーチへの粉末供給速度を一層小さくしてサンプル

試験片上に1分当たりほぼ同じコーティング付着容積を生じるように付着効率を増大させるために、トーチ電流をわずかに大きくして用いた。更に高い単層高さを生じてコーティングにおいてマクロクラックを更に多く発生させるために、また、相当な変更を基材速度に対して行った。サンプルCを、基材速度2750インチ/分(70m/min)で被覆した。サンプルCは単層高さ0.34ミル(0.0087mm)及び平均86.4の鉛直方向マクロクラック/インチ(34.0/cm)を有していた。2000サイクル熱試験の後に検査して、縁クラッキングは認められなかった。この研究は、コーティングパラメータを適切に調節することによって、マクロクラックを $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ コーティングの中に発生させることができかつマクロクラックが熱疲労環境におけるコーティングの成功にとって重要であることを示した。

## 例2

本例では、例1のサンプルCのパラメータを、構成を全く新しくして繰り返した。そのコーティング材料の粉末特性を表5に示す。

表 5

粉末末特性	
組成	: $\text{Y}_2\text{O}_3$ 7.03重量%、 $\text{SiO}_2$ 0.33、 $\text{TiO}_2$ 0.15、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.093、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 0.09、残り $\text{ZrO}_2$
粉末タイプ	: 融解及び破碎された
寸法分析	: +200メッシュ 0.0重量% +230メッシュ 0.0重量% +325メッシュ 19.09重量% -325メッシュ 80.87重量%

Microtrac分析を用いて、平均粒子直径寸法は39.61ミクロンであることが認められた。

同じタイプの直径1インチ(2.5cm)ディスク基材の内の2つに、再び例1と同じアンダーコートを被覆した。トーチパラメータは例1、サンプルCの場合と同じであった。1つのサンプルに、表6に示す通りにトーチから基材へのスタンドオフ間隔をわずかに変えて被覆した。

表  
6  
プラズマスプレー条件

サン プル	粉末供 給速度 g/分	トーチ 電流ア ンペア	スタンドオ フフィンチ (cm)	基材速度 (インチ/分) (m/分)
D	50	170	0.87(2.2)	2750(69.9)
E	50	170	1.0(2.5)	2800(71.1)

表  
7  
コーティング特性

サンプル	密度 g/cm <sup>3</sup>	理論に対する 密度%	1インチ(1cm)当たりの鉛 直方向マクロクラック	鉛直方向マクロクラック長さ、ミル(mm)	水平方向枝分れクラ ック長さ、ミル(mm)
D**	5.55	91.6	79.7(31.4)	23.7(0.602)	4(0.10)
E	5.52	91.1	73.1(28.8)	29.0(0.737)	3(0.076)

\* クラック長さ及び間隔は30或はそれ以上の測定値の平均である。

\*\* サンプルDは、また、水平方向枝分れ(プランチング)クラックが伸びて2つの隣接する鉛直方向クラックに接する例をいくつか有していた。

表7に示す通りに、スタンドオフをわずかに近くして被覆したサンプルDは、わずかに大きい密度、1インチ当たりわずかに多い鉛直方向マクロクラックを得たが、また鉛直方向マクロクラックに接続したわずかに長い水平方向枝分れクラックを有していた。実際、サンプルDは、伸びて2つの隣接する鉛直方向マクロクラックに接觸する水平方向枝分れクラックの例をいくつか有していた。

ディスク試験片を、熱サイクル試験を用い2000サイクルについて例1と同じに試験した。得られたデータを表8に示す。

表  
8  
熱疲労試験結果

サンプル	2000サイクル後の縁クラック%
D	12
E	1

結果は、マクロクラックを生成する熱吹付条件下で造

熱試験する前の各々のサンプルの横断面を作った研磨領域を光学顕微鏡を使用して検査した。コーティング密度は、別々のサンプルに関して前の通りにして測定した。得られたデータを表7に示す。サンプルD及びEのコーティング特性は例1、サンプルCに匹敵し得、かつコーティング全体にわたって均一に生成したマクロクラックが再現可能に得られることを示す。

表7に示す通りに、スタンドオフをわずかに近くして被覆したサンプルDは、わずかに大きい密度、1インチ当たりわずかに多い鉛直方向マクロクラックを得たが、また鉛直方向マクロクラックに接続したわずかに長い水平方向枝分れクラックを有していた。実際、サンプルDは、伸びて2つの隣接する鉛直方向マクロクラックに接觸する水平方向枝分れクラックの例をいくつか有していた。

熱サイクル試験においてサンプルDについての結果は良好であるが、サンプルE程には顕著で無い。表7は、サンプルD及びEが特性において極めて類似するが、サンプルDが、伸びて2つの隣接する鉛直方向マクロクラックに接觸する水平方向枝分れクラックを有する例を有していたことを示す。この観察は、優れた耐熱疲労性を得るために、水平方向クラックの度合いを減少させることが好ましいという結論に達する。